

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-232079

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl.

H05B 33/26

H01B 1/16

(21)Application number : 08-036236

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1996

(72)Inventor : SHOJI HIROSHI
NAKAMURA HIROAKI
HOSOKAWA CHISHIO

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL(electroluminescence) element which has high electric power converting efficiency and is excellent in uniform light emitting performance and has a long element service life.

SOLUTION: In this organic EL element, a positive electrode, an organic substance layer of a single layer structure or a multilayer structure having a light emitting layer containing an organic light emitting material and a negative electrode are laminated in order on a base board. The negative electrode is formed by successively arranging two areas of an alloy area which contains alkaline metal or alkaline earth metal having a work function not more than 2.9eV by 0.5 to 5at.% in the total amount of the alkaline metal and the alkaline earth metal and has a thickness of 5 to 50nm and an upper metallic area composed of metal having a work function not less than 3.0eV in this order when viewed from the organic substance layer side. The oxygen existent concentration in the negative electrode is set not more than 1at%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (P) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平9-232079
(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(5)Int.Cl. ⁴	識別記号	内装整理番号	P I	技術分野箇所
H05B 33/28			H05B 33/28	
H01B 1/16			H01B 1/16	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)				
(21)出願番号	特開平8-36238	(71)出願人	000183646	
(22)出願日	平成8年(1996)2月23日		出光興産株式会社	
		(72)発明者	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 東條 林 弘	出光興産株 式会社内
		(72)発明者	千葉県袖ヶ浦市上原1280番地 中村 浩昭	出光興産株 式会社内
		(72)発明者	千葉県袖ヶ浦市上原1280番地 細川 地剛	出光興産株 式会社内
		(70)代理人	中村 幹男 (外2名)	弁理士

(54)【発明の名】 有機EL素子

(57)【要約】 有機EL素子については、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い素子の開発が望まれている。

【解決手段】 陰極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた出層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが基板の上に順次積層されている有機EL素子の前記陰極を、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とアルカリ金属とを含有する厚さ5~5.0 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域を前記有機物層側からみてこの順に順次積層することによって形成し、かつ、当該陰極における酸素の存在濃度を1at%以下にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた出層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが基板の上に順次積層されている有機EL素子において、前記陰極は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とアルカリ金属とを含有する厚さ5~5.0 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域を、前記有機物層側からみて順次形成されてなり、当該陰極における酸素の存在濃度が1at%以下であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちでアルカリ金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ金属がリチウム (Li) である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ土類金属がカルシウム (Ca) である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項4】 合金領域が、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属のみを含有する合金からなり、前記アルカリ土類金属がストロンチウム (Sr) である、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項5】 上部金属領域を形成している金属が、7ルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb) および錫 (Sn) からなる群より選ばれた1種の単体金属または前記群より選ばれた2種以上の金属同士の混合物からなり、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項6】 合金領域が、四重極質量分析計でガス成分の分圧を測定したときに酸素ガスの分圧が水ガスの分圧の5%以下である真空環境下で形成されたものである、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項7】 合金領域が、四重極質量分析計でガス成分の分圧を測定したときに水素ガスの分圧が水ガスの分圧よりも大きい還元性雰囲気下の真空環境下で形成されたものである、請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【請求項8】 合金領域が、クライオポンプまたはトラップ機構を備えた製膜装置によって形成されたものである、請求項1~請求項7のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミ

ネッセンス (以下、「エレクトロルミネッセンス」を「EL」と略記する。) 素子に関する。

【0002】

【従来の技術および発明の目的】 有機EL素子は、陰極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた出層構造または多層構造の有機物層と、陰極とが順次積層された構造をなしている。前記の有機物層が単層構造である場合には、当該有機物層は発光層からなり、前記の有機物層が多層構造である場合には、当該有機物層は陰極側から順に正孔注入層、発光層、電子注入層または正孔注入層、発光層、電子注入層等の層構成をなしている。

【0003】 上記の構造をなしている有機EL素子では、陰極から直接または正孔注入層を介して発光層に入射された正孔と陰極から直接または電子注入層を介して発光層に入射された電子とが再結合することによって発光を生じる。このような発光機構に基づく有機EL素子の発光特性を向上させるための手段としては、有機発光材料や注入材料 (正孔注入材料、電子注入材料) の改良、陰極材料の選択や改良が知られている。これらのうち、陰極材料の選択や改良は、陰極から直接または電子注入層を介して発光層に入射される電子の注入効率を改善し、これによって発光特性の向上を図ろうとするものである。発光層への電子の注入効率を改善するうえからは、有機物層 (発光層または電子注入層) の電子伝導性位へ陰極から電子を注入する際の注入障壁を下げることで望ましく、そのため、陰極材料として仕事関数の小さい金属を用いることが検討されている。

【0004】 有機EL素子用の陰極として現在最も用いられているものは、アルカリ土類金属の1つであるマグネシウム (Mg) を電子注入金属として用い、銀 (Ag) 等を安定化金属として用いたMg系電極であるが、Mgよりも更に仕事関数が小さく電子注入性に優れている他のアルカリ土類金属、あるいはアルカリ金属を利用して陰極を形成することについても検討されている。

【0005】 例えば特開60-165771号公報には、Al、Ca、Mg、Be等の軽金属を母金属とし、当該母金属にアルカリ金属 (Li、Na、K、Rb、Cs) の少なくとも1種を1~99重量%含有させた合金によって出層構造の陰極を形成した有機EL素子が開示されている。

【0006】 また、特開4-212287号公報には、アルカリ金属元素以外の金属 (Mg、Al、In、Sn、Zn、Zr、Ag等) にアルカリ金属元素 (Li、Na、K等) を6モル%以上含有させた合金によって出層構造の陰極を形成した有機EL素子、および、前記の合金からなる層の上に更にMg、Sn、Al、In、Ni、Cu、Ag、Au、Pt、Zn等からなる難腐食性金属層を設けることによって二層構造の陰極を形成した有機EL素子が開示されている。

【0007】そして、特開平5-121117号公報には、(1) アルミニウム100重量部に対してリチウムを0.01~0.1重量部含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(2) 上記(1)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることにより二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(3) マグネシウム100重量部に対してストロンチウムを10~25重量部含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(4) 上記(3)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることにより二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(5) アルミニウムまたはマグネシウム100重量部に対してリチウムを50重量部以下含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、(6) 上記(5)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることにより二層構造の陰極を形成した有機EL素子、(7) アルミニウムまたはマグネシウム100重量部以下含む合金によって単層構造の陰極を形成した有機EL素子、および(8) 上記(7)の合金陰極上にアルミニウムまたはマグネシウムからなる保護電極を設けることにより二層構造の陰極を形成した有機EL素子、が開示されている。

【0008】しかしながら、陰極材料として単にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を利用するだけでは、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い有機EL素子を得ることは困難である。

【0009】本発明の目的は、電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長いものを容易に得ることができ、有機EL素子を提供することにある。

【0010】

【目的を達成するための手段】上記の目的を達成する本発明の有機EL素子は、陰極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層構造または多層構造の有機発光層と、陰極とが基板に順次積層されている有機EL素子であり、前記陰極は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を該アルカリ金属と該アルカリ土類金属との総量で0.5~5at%含有する厚さ5~50 nmの合金領域と仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域との2つの領域からなり、前記有機発光層からみて順次積層されてなり、該陰極における陰極の存在濃度が1at%以下であることを特徴とするものである。

【0011】
【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、上述したように、当該有機EL素子を構成している陰極が特定の合金領域と上部金属領域との2つの領域からなり、当該陰極における陰極の存在濃度が1at%以下である点に最大の特徴があるので、まずこの陰極について説明する。

【0012】本発明の有機EL素子を構成している陰極は、厚さ5~50 nmの合金領域と上部金属領域とが後述する有機発光層からみてこの順で順次形成されてなる。ここで、前記の合金領域の厚さは5 nm未満では、陰極としての形態が不完全であることから場所によっては製造されていない可能性があり、また、製造の再現性の面からも問題がある。一方、前記の合金領域の厚さが5 nmを超えると、当該合金領域に含まれているアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が陰極表面近くまで分布することになり、アルカリ金属が陰極表面近くまで分布することにより、これらのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の量にもよるが、これらのアルカリ金属またはアルカリ土類金属において酸化等の劣化が進行しやすくなる。したがって、前記の合金領域の厚さは5~50 nmとする。合金領域の厚さは、順としての形態維持、製造の再現性、酸化耐性等、性能(電子注入性)保持の観点から、10~30 nmであることが特に好ましい。

【0013】当該合金領域は、アルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を当該アルカリ金属と当該アルカリ土類金属との総量で0.5~5at%含有する合金からなる。ここで、本発明で各元素について「仕事関数」の値は「J. Appl. Phys.」第48巻(1977年)の第4729頁に記載されているデータに基づくものである。

【0014】アルカリ金属の具体例としては、リチウム(Li; 仕事関数2.9 eV)、ナトリウム(Na; 仕事関数2.75 eV)、カリウム(K; 仕事関数2.3 eV)、ルビジウム(Rb; 仕事関数2.16 eV)およびセシウム(Cs; 仕事関数2.14 eV)が挙げられる。また、仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム(Ca; 仕事関数2.87 eV)、ストロンチウム(Sr; 仕事関数2.59 eV)およびバリウム(Ba; 仕事関数2.7 eV)が挙げられる。

【0015】合金領域を形成する合金には、アルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属とのうちで前記のアルカリ金属のみを1種または複数種含有させてもよいし、前記のアルカリ土類金属のみを1種または複数種含有させてもよいし、前記アルカリ金属の1種または複数種と前記のアルカリ土類金属の1種または複数種をそれぞれ含有させてもよい。

【0016】ただし、いずれの場合でも、上部の合金(合金領域)に含有させるアルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属との総量は、0.5~5 at%の範囲とする。前記のアルカリ金属と前記のアルカリ土類金属との総量が0.5at%未満では、電子注入性を担う低仕事関数金属(前記のアルカリ金属および前記のアルカリ土類金属)の含有量が少なく電子注入性が不十分になり、また、合金組成の再現性については素子性能の再現性が低下する。一方、前記のアルカリ金属、

と前記のアルカリ土類金属との総量が5at%を超えると、活性な金属であるこれらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属が多量に素子の酸化耐性が低下すると共に、無発光点が増える等、発光の均一性が低下する。前記のアルカリ金属とアルカリ土類金属との総量は1~3 at%であることが特に好ましい。

【0017】また、上記の合金(合金領域)におけるアルカリ金属と仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属との総量は、後述する有機発光層から上部金属領域にかけて実質的に均一であってよいが、有機発光層から上部金属領域にかけて漸次、高濃度から低濃度へ変化していることが好ましい。このとき、有機発光層との界面およびその近傍における前記含有量は10at%程度という高濃度であってもよい。

【0018】一方、上記の合金(合金領域)におけるアルカリ金属および仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属以外の金属成分(以下「第2金属」という。)としては、アルカリ金属および仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の価数に対応して、アルミニウム(Al; 仕事関数4.26 eV)、亜鉛(Zn; 仕事関数4.33 eV)、鉛(Pb; 仕事関数4.25 eV)、銅(Cu; 仕事関数4.65 eV)、亜鉛(Zn; 仕事関数4.33 eV)、鉛(Pb; 仕事関数4.25 eV)、銅(Cu; 仕事関数4.65 eV)等が挙げられる。

【0019】アルカリ金属と第2金属との好ましい組み合わせ

(i) アルカリ金属がLiである場合
第2金属としてはAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, n, PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAl, Zn, PbまたはSnを用いることが好ましい。

(ii) アルカリ金属がNa, K, CsまたはRbである場合
第2金属としてはAl, MgまたはAgを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。

【0020】アルカリ土類金属と第2金属との好ましい組み合わせ

(i) アルカリ土類金属がCaである場合
第2金属としてはAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。

(ii) アルカリ土類金属がSrである場合
第2金属としてはAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, n, PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAlまたはMgを用いることが好ましい。

(iii) アルカリ土類金属がBaである場合

第2金属としてはAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnを用いることが好ましく、なかでもAl, Mg, SnまたはPbを用いることが好ましい。上記の合金領域の形成方法については後述する。

【0021】本発明の有機EL素子を構成している陰極は、後述する有機発光層からみて、上述した合金領域と上部金属領域とがこの順で順次形成されてなる。そして、前記の上部金属領域は仕事関数3.0 eV以上の金属からなる。

【0022】ここで、仕事関数3.0 eV以上の金属の具体例としては、アルミニウム(Al; 仕事関数4.26 eV)、マグネシウム(Mg; 仕事関数3.66 eV)、金(Au; 仕事関数5.1 eV)、銀(Ag; 仕事関数4.26 eV)、銅(Cu; 仕事関数4.65 eV)、亜鉛(Zn; 仕事関数4.33 eV)、鉛(Pb; 仕事関数4.25 eV)、銅(Cu; 仕事関数4.65 eV)等が挙げられる。

【0023】上部金属領域は、仕事関数が3.0 eV以上である1種の金属のみによって形成してもよいし、仕事関数が3.0 eV以上である2種以上の金属同士の混合物(固溶体、合金を含む。)によって形成してもよい。いずれの場合でも、陰極全体の膜厚には良好なものが要求されるので、当該上部金属領域の下部である前記の合金領域の組成を調整して、膜性の良好な上部金属領域が形成されるようにその組成を適宜選択する。合金領域と上部金属領域との好ましい組み合わせとしては、例えば下記(a)~(g)のものが挙げられる。

【0024】(a) 合金領域の組成がAl-Liである場合

上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, Ag, PbまたはSnからなることが好ましい。

(b) 合金領域の組成がPb-Liである場合
上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, Ag, PbまたはSnからなることが好ましい。

(c) 合金領域の組成がSn-Liである場合
上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, Ag, PbまたはSnからなることが好ましい。

(d) 合金領域の組成がMg-Naである場合
上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, MgまたはAgからなることが好ましい。

【0025】(e) 合金領域の組成がAl-Caである場合
上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, MgまたはAgからなることが好ましい。

(f) 合金領域の組成がAl-Srである場合

上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAlまたはAgからなることが好ましい。

(b) 合金領域の組成がMg-Srである場合
上部金属領域はAl, Mg, Ag, Au, Cu, Zn, PbまたはSnからなることが好ましく、なかでもAl, MgまたはAgからなることが好ましい。

[0026] 上述した上部金属領域の厚さは特に限定されるものではないが、その厚さがあまりに薄いと下部に位置する前述の合金領域を保護する効に欠け、合金領域に含有されているアルカリ金属が仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の存在により劣化が進行しやすい。一方、その厚さがあまりに厚いと製造時の熱によって素子が損傷を受けやすくなる。これらの理由から、上部金属領域の厚さは、その組成に応じて、概ね50~300 nmとすることが好ましく、概ね100~200 nmとすることが特に好ましい。上部金属領域の形成方法については後述する。

[0027] 本発明においては、前述した合金領域と上述した上部金属領域との2つの領域からなる陰極における素子の存在濃度を、前述のように1 at%以下とする。ここで、本発明では「陰極における素子の存在濃度が1 at%以下」とは、陰極中の任意の場所であって素子の存在濃度が1 at%以下であることを意味する。また、本明細書でいう「合金領域における素子の存在濃度が1 at%以下」とは、合金領域中の任意の場所であって素子の存在濃度が1 at%以下であることを意味する。また、「上部金属領域における素子の存在濃度が1 at%以下」とは、上部金属領域中の任意の場所であって素子の存在濃度が1 at%以下であることを意味する。

[0028] 陰極、特に合金領域における素子の存在濃度が1 at%を超え、有機EL素子に無発光点が生じ易くなり、無発光点が生じた場合には当該無発光点が素子の連続移動に伴って増加、拡大することから、有機EL素子の均一発光性、輝度および素子寿命がそれぞれ低下する。

[0029] 本発明の有機EL素子では、前述した合金領域と上部金属領域との2つの領域からなる陰極における素子の存在濃度が1 at%以下と低いので、アルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が実質的に酸化をうけていない状態で前記の合金領域に含有されている素子を容易に得ることができ、アルカリ金属の仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が酸化をうけていなければ、これらの金属の電子注入性は高く、また、これらの金属の電量の含有量が0.5~5 at%という特定の量であることから、このような有機EL素子は電力変換効率が高く、また、無発光点が著しく少ない。したがって本発明の有機EL素子は、電力変換効率が高く、また、無発光点が著しく少ないものを容易に得ることができる有機EL素子である。無発光点が著しく

少ないということとは、均一発光性に優れていることを意味する。さらに、前記の合金領域の外側に仕事関数3.0 eV以上の金属からなる上部金属領域が形成されていることから、当該上部金属領域によって合金領域中のアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属が保護される。その結果として、上述した陰極を備えている本発明の有機EL素子は、素子寿命の長いものを容易に得ることができる有機EL素子である。

[0030] 上述の特性を有する本発明の有機EL素子は、ページャや腕時計の表示用バックライト等の光源、あるいは有機EL表示装置用の表示パネルの構成部材や画素等として好適である。

[0031] なお、本発明でいう「合金領域の組成」は、次のようにして分析したものを意味する。すなわち、基板に陽極、有機物層および陰極をこの順で順次形成して有機EL素子を得、この有機EL素子の陰極表面から有機物層側へ向けて一定のスパッタレートでその表面をArイオンガンによりスパッタし、その際、ある一定の深さ毎に表面の組成をオージェ電子分光法(AES)および二次イオン質量分析法(SIMS)によって分析し(AESおよびSIMSによって、いわゆるデプスプロファイルの測定を行う。)、その結果に基づいて求めた組成を意味する。

[0032] このとき、AESではat%レベルで、含有金属の組成および不純物の同定を行う。またSIMSでは、目的とする組成の合金領域と同一の構成元素からなる組成比が異なる合金インゴットを数種類あらかじめ作製し、組成が既知であるこれらの合金インゴットについてその組成をSIMSで分析して、アルカリ金属と第2金属とのシグナルカウント比および仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属と第2金属とのシグナルカウント比を求め、これらのシグナルカウント比と実際の組成比との相違をそれぞれ作成しておく。そして、有機EL素子についてのSIMSデプスプロファイルから、前記の各検査値に従って前記アルカリ金属および前記アルカリ土類金属についてのデプスプロファイルを求める(検査法)。SIMSで定量性を確保するためには、検査値の作成に用いた前記の合金インゴット中に前記のアルカリ金属、アルカリ土類金属および第2金属の他に元素が含まれていないことが必要である(マトリックス効果)ので、この条件を確認するためにAESによる測定を併用して合金以外の成分が含まれていないことを確認したうえで、SIMSによる定量結果を信頼する。SIMSによって上述のようにして求められる組成比の妥当性は、陰極全体を抽出させてICP分析(誘導結合プラズマ発光分光分析)から求めた陰極全体における平均濃度により確認した。

[0033] 本発明の有機EL素子を構成する上での陰極は、後述する有機物層上に合金領域を形成した後、当該合金領域上に上部金属領域を形成するか、上部金属領域

域を形成した後、当該上部金属領域上に合金領域を形成する(この場合には合金領域上に後述する有機物層が形成される。)ことによって、作製することができる。合金領域および上部金属領域は、それぞれ真空蒸着法(抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導加熱法、オンプレーティング法、分子線エビタンス法、イオンレーザリング法、クラスターイオンビーム蒸着法、スパッタリング法等、通常のスパッタリング法による方法)によって形成することができる。合金領域あるいは成分以上からなる上部金属領域を例えば真空蒸着法によって形成する場合、当該真空蒸着は、真空蒸着装置が真空蒸着室を有する元同時蒸着装置である。同様のことは、合金領域あるいは成分以上からなる上部金属領域を真空蒸着法以外の方法によって形成する場合についてもいえる。

[0034] いかなる方法によって陰極を形成する場合でも、有機物層への合金領域の形成から当該合金領域上に上部金属領域を形成するまでの間に、または、合金領域の形成から当該合金領域上に有機物層を形成するまでの間に前記の合金領域が酸化することや素子ヘダストが侵入すること等を防止するようから、合金領域と上部金属領域とを互いに異なる方法によって形成するよりも、合金領域と上部金属領域とを同じ方法、実用的には同一の装置によって、連続的に形成することが好ましい。ここで、本明細書でいう「合金領域と上部金属領域」とを連続的に形成するとは、合金領域の形成から当該合金領域上に上部金属領域を形成するまでの間に、または、合金領域の形成から当該合金領域上に有機物層を形成するまでの間に合金領域が空気に触れないようにして、合金領域および上部金属領域もしくは有機物層の形成を順次行うことを意味する。

[0035] 上で例示した方法によって合金領域を形成するにあたっては、当該合金領域における素子の存在濃度を1 at%以下にするようから、下記(1)または(1)のようにして製造を行うことが好ましい。

(1) 製造時の雰囲気(以下「蒸着時真空度」という。)が5.0×10⁻⁷~5.0×10⁻⁴Torrである真空環境下で製造を行う場合には、(i) 前記雰囲気中の水素ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で概ね3.0×10⁻⁷~3.0×10⁻⁴Torrとし、かつ、当該雰囲気中の酸素ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で前記水素ガスの分圧の5%以下にして製造を行うか、または、(ii) 前記雰囲気中の水素ガスの分圧を四重極質量分析計の測定値で概ね4.0×10⁻⁷~4.0×10⁻⁴Torrとし、かつ、当該雰囲気中、水素ガスの分圧が四重極質量分析計の測定値で水素ガスの分圧よりも高い還元性雰囲気にして製造を行う。

(II) 蒸着時真空度が5×10⁻⁹~2.0×10⁻⁴Torrである高真空に近い超高真空環境下で製造を行う。
[0036] 上記(1)または(II)のようにして合金領域の製造を行った場合でも、製造基板へのアルカリ金

属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の入射頻度が酸素や水の入射頻度よりも高くなる製造条件であった場合には、酸素の存在濃度が1 at%以下である合金領域を形成することが困難になる。

[0037] 例えば、蒸着時真空度を5.0×10⁻⁷~5.0×10⁻⁴Torrとした一元的真空蒸着法によって合金領域を形成する場合、水品抽出式厚膜計によって測定した蒸着速度(以下同じ。)を0.005~1.0 nm/sとすることにより、所望の金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に安定に形成することができる。蒸着時真空度を5×10⁻⁴Torrよりも高い圧力にして0.5~2 nm/sの蒸着速度で製造を行うと、酸素の存在濃度が1 at%以下である所望の金属組成比の合金領域を形成することが困難になる。また、蒸着時真空度を5.0×10⁻⁷~5.0×10⁻⁴Torrとした多元の真空蒸着法によって合金領域を形成する場合には、当該合金領域に含有せよとするアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の蒸着速度を0.005~0.1 nm/s程度とすることにより、所望の金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に安定に形成することが可能になるが、蒸着時真空度を1.0×10⁻⁴Torrよりも高い圧力にして0.005~0.1 nm/sの蒸着速度で製造を行うと、酸素の存在濃度が1 at%以下である所望の金属組成比の合金領域を後述する有機物層上に形成することが困難になる。

[0038] したがって、合金領域を形成するにあたっては、基板へのアルカリ金属または仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属の入射頻度および基板への酸素や水の入射頻度も考慮して、製造条件を適宜選択する。一元的真空蒸着法または多元の真空蒸着法によって合金領域を形成する際に上記の蒸着速度を維持するために、0.5℃以下の精度で蒸着源温度を監視制御することが好ましい。

[0039] 一方、先に例示した方法によって上部金属領域を形成する場合には、当該上部金属領域にはアルカリ金属や仕事関数2.9 eV以下のアルカリ土類金属を含有させないことから、合金領域を形成する場合よりも容易に、酸素の存在濃度を1 at%以下にすることができ、る。

[0040] 真空蒸着法によって陰極を形成する場合、得られる膜(合金領域および上部金属領域)の厚さの均一性および基板以外に付着することによるロスと考慮すると、基板と蒸着源との間の距離は15~50 cmとすることが好ましい。

[0041] なお、本明細書でいうアルカリ金属およびアルカリ土類金属についての上記の「蒸着速度」は、後述する有機物層へのこれらの金属の付着確率が1であることから、実際に製造される提煉速度を意味しているわけではない。本発明者らの検討から、前記の付着確率

実施例1 (1) と全く同様にして電子注入層まで形成した後、蒸着時真空度 7.0×10^{-7} Torr、総蒸着速度 $1.4 \sim 1.5 \text{ nm/s}$ の条件で Mg と Ag とを $Mg:Ag=10:1$ の原子数比で電子注入層上に蒸着させ、厚さ 200 nm の陰極を形成した。陰極を形成するにあたっては、実施例1 (1) と同様にして蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。この陰極まで形成することにより、有機 E L 素子が得られた。

[0089] 上記の有機 E L 素子の電極一陰極間に 6 V の直流電圧を印加したところ、 0.80 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 31 cd/m^2 の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は 2.1 lm/W であった。また、輝度計での観測により (2)、発光面内にはわずかに無発光点が認められた。この有機 E L 素子によって輝度は 7 V であり、同一輝度域 (100 cd/m^2 付近) に有機 E L 素子に比べて $1/2$ 以下であった。

[0090] この有機 E L 素子を実施例1 (2) と同様

表3

素子構造	蒸着速度 (nm/s)	合金領域の厚さ (nm)
比較例2	0.5~1.5	20
比較例3	0.2~1.0	20

[0093] 上記の各有機 E L 素子に 6 V の直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびにこれらの有機 E L 素子を実施例1 (2) と同条件で連続駆動したときに輝度が半減するに要した時間 (輝度半減時間) を下記表4に示す。さらに、実施例1 (3) と同様

表4

輝度 (cd/m^2)	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)	Li 濃度 (at%)
比較例2	43	800	10
比較例3	24	1200	0.05

[0095] 表4に示すように、比較例2および比較例3の各有機 E L 素子は、合金領域における Li の濃度が本発明における実施例1 (2) および実施例2の各有機 E L 素子より低く、また、輝度半減時間も実施例1および実施例2の各有機 E L 素子より短いものであった。なお、比較例2および比較例3のいずれの有機 E L 素子についても、陰極においては A E S による組成分析で酸素は検出されなかった。また、発光の均一性に関しては、これらの有機 E L は良好なものであった。

表5

[0096] 比較例4
主排気系が油蒸気ポンプであり、基板保持部付近にトランプ機構を有していない高真空蒸着装置を用い、かつ、合金領域形成時の蒸着時真空度を 5×10^{-7} Torr、蒸着

件で連続駆動したところ、ほぼ 1000 時間という比較的短時間のうちにその輝度が半減した。この間、発光色度は変化しなかったが、無発光点の増加がわずかに観測された。また、上記と同様にして更にもう1個の有機 E L 素子を作製し、この有機 E L 素子を構成している陰極について、その組成を A E S により求めた。その結果、Mg および Ag の割合に、陰極と電子注入層との界面付近において Mg 酸化物起源の酸素が 3 at\% 程度検出され

[0091] 比較例2および比較例3
合金領域を形成するにあたって、蒸着材料として下記表3に示す Li 濃度の A-Li 合金母材を用い、蒸着速度を表3に示す速度とし、かつ、合金領域の厚さを表3に示す厚さとした以外は実施例1 (1) と全く同様にして、比較例毎に有機 E L 素子を得た。なお、合金領域を形成するにあたっては、実施例1 (1) と同様にして蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。

表6

[表3]

合金領域と電子注入層との界面およびその近傍においては A E S によって $1 \sim 2 \text{ at\%}$ の酸素が検出されたので、合金領域における前記の Li 濃度は当該界面およびその近傍における値を除外したものである。前記の酸素は、炭素のシグナルが同時に検出されなかったことから、有機物起源ではない。

[0098] 上述のように、この有機 E L 素子の電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機 E L 素子と同等ないしそれ以上であるが、輝度半減時間は上記のように 1000 時間と短い。また、当該有機 E L 素子には初期の段階で既に無発光点が存在した。これらの無発光点の存在は、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍に $1 \sim 2 \text{ at\%}$ の酸素が存在していることに起因するものと推察される。そして、無発光点の数は素子の連続駆動によって増加し、個々の無発光点は素子の連続駆動によって拡大した。

表7

[0099] 比較例5
比較例4で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、かつ、合金領域形成時の蒸着時真空度を 1×10^{-7} Torr、蒸着速度を $2.0 \sim 3.0 \text{ nm/s}$ にした以外は実施例1 (1) と全く同様にして有機 E L 素子を得た。なお、合金領域形成時の真空槽内の雰囲気と四重極質量分析計で観測したところ、酸素ガスの分圧強度は水ガスの分圧強度の $1/10$ (7.0×10^{-7} Torr 程度) であった。

[0100] 上記の有機 E L 素子に 6 V の直流電圧を印加したときの輝度は 20 cd/m^2 であり、このときの電力変換効率は 4.63 lm/W であった。また、この有機 E L 素子を実施例1 (2) と同条件で連続駆動したところ、 1000 時間までの輝度が半減した。さらに、実施例1 (3) と同様にして合金領域における Li 濃度を求めたところ、 1.2 at\% であった。ただし、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍においては A E S によって 3 at\% の酸素が検出されたので、合金領域における前記の Li 濃度は当該界面およびその近傍における値を除外したものである。前記の酸素は、炭素のシグナルが同時に検出されなかったことから、有機物起源ではない。

[0101] 上述のように、この有機 E L 素子の電力変換効率は実施例1および実施例2の各有機 E L 素子と同等ないしそれ以上であるが、輝度半減時間は上記のように 1000 時間と短い。また、当該有機 E L 素子には初期の段階で既に無発光点が存在した。これらの無発光点の存在は、合金領域と電子注入層との界面およびその近傍に 3 at\% の酸素が存在していることに起因するものと推察される。そして、無発光点の数は素子の連続駆動によって増加し、個々の無発光点は素子の連続駆動によって拡大した。

表8

[0102] 実施例3
(1) 有機 E L 素子の作製
実施例1 (1) と全く同様にして電子注入層まで形成し

た後、蒸着材料として A-Li と Li とを用いた二元同族蒸着により蒸着時真空度 5.0×10^{-7} Torr、A-Li の蒸着速度 2.0 nm/s 、Li の蒸着速度 0.01 nm/s の条件で厚さ 50 nm の合金領域を形成した。当該合金領域を形成するにあたっては、実施例1 (1) と同様にして各蒸着材料の脱ガスおよび空とばしを行った。その後、実施例1 (1) と全く同様にして A-Li からなる厚さ 200 nm の上部金属領域を形成して、有機 E L 素子を得た。

[0103] (2) 有機 E L 素子の発光試験
上記 (1) で得られた有機 E L 素子の陰極一陰極間に 6 V の直流電圧を印加したところ、 1.63 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 167 cd/m^2 の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は 5.36 lm/W であった。また、目視および輝度計で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、実施例1 (1) で作製した有機 E L と同様、発光の均一性に優れていた。上記の有機 E L 素子を実施例1 (2) と同条件で連続駆動したところ、その輝度が半減するまでにほぼ 2500 時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

表9

[0104] (3) 陰極の組成分析
上記 (1) と同様にして更にもう1個の有機 E L 素子を作製し、この有機 E L 素子を構成している陰極について、その組成を実施例1 (3) と同様にして分析した。その結果、陰極においては実施例1 (3) と同様 A E S では酸素は検出されなかった。また、SIMS によって測定した合金領域中の Li 濃度は 0.8 at\% であった。

表10

[0105] 実施例4
(1) 有機 E L 素子の作製
上部金属領域形成時の蒸着材料として Pb を用い、かつ、上部金属領域形成時の蒸着時真空度を 1.2×10^{-7} Torr、蒸着速度を 2.0 nm/s とした以外は実施例1 (1) と全く同様にして、有機 E L 素子を得た。

表11

[0106] (2) 有機 E L 素子の発光試験
上記 (1) で得られた有機 E L 素子の陰極一陰極間に 6 V の直流電圧を印加したところ、 1.52 mA/cm^2 の電流が流れ、輝度 153 cd/m^2 の青色発光が得られた。このときの電力変換効率は 5.27 lm/W であった。また、目視および輝度計で観測する限りでは発光面内に無発光点は認められず、実施例1 (1) で作製した有機 E L と同様、発光の均一性に優れていた。上記の有機 E L 素子を実施例1 (2) と同条件で連続駆動したところ、その輝度が半減するまでにほぼ 2450 時間という長時間を要した。この間、発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

表12

[0107] (3) 陰極の組成分析
上記 (1) と同様にして更にもう1個の有機 E L 素子を作製し、この有機 E L 素子を構成している陰極につい

て、その組成を実施例1(3)と同様にして分析した。その結果、陰極においては実施例1(3)と同様にAE Sでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は0.6at%であった。

【0108】実施例5～実施例7

(1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして合金領域まで形成した後、蒸着材料としてそれぞれ下記表5に示す材料を用いた以外は実施例1(1)と同じ条件で厚さ200nmの

表5

有機EL素子	上部金属領域形成時の蒸着材料	輝度 (cd/m ²)	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例5	Ag	120	5.15	2400
実施例6	Zn	115	5.10	2500
実施例7	Sn	100	4.93	2300

【0111】表5に示したように、実施例5、実施例6および実施例7のいずれの有機EL素子においても、その電力変換効率は5.15lm/W、5.10lm/Wまたは4.93lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2400時間、2500時間または3000時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観察する限り発光面内に無発光点は見られず、実施例1(1)で作製した有機EL素子と同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例5、実施例6および実施例7のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

【0112】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を作成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAE Sでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は、実施例5の有機EL素子においては0.6at%、実施例6および実施例7の有機EL素子においてはそれぞれ0.5at%であった。

【0113】実施例8～実施例9

(1) 有機EL素子の作製

輝度 (cd/m ²)	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例8	85	4.56
実施例9	56	3.85

表7

【0117】表7に示したように、実施例8および実施

上部金属領域を形成して、実施例毎に有機EL素子を得た。

【0109】(2) 有機EL素子の発光試験

上記の有機EL素子のそれぞれについて、陰極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびに実施例1(2)と同条件で連続駆動したときにその輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表6に示す。

【0110】

【表5】

効率は4.56lm/Wまたは3.85lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2400時間または2200時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観察する限り発光面内に無発光点は見られず、実施例1(1)で作製した有機EL素子と同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例8および実施例9のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

【0118】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を作成している陰極について、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAE Sでは酸素は検出されなかった。また、SIMSによって測定した合金領域中のLi濃度は、実施例8の有機EL素子においては2.5at%であり、実施例9の有機EL素子においては1.3at%であった。

【0119】実施例10～実施例11

表8

輝度 (cd/m ²)	電力変換効率 (lm/W)	輝度半減時間 (時間)
実施例10	80	4.93
実施例11	87	4.85

【0122】表8に示したように、実施例10および実施例11のいずれの有機EL素子においても、その電力変換効率は4.93lm/Wまたは4.85lm/Wと高い。また、これらの有機EL素子の輝度半減時間は2300時間または2500時間と長い。さらに、これらの有機EL素子は、目視および輝度計で観察する限り発光面内に無発光点は見られず、実施例1(1)で作製した有機EL素子と同様に発光の均一性に優れていた。なお、実施例10および実施例11のいずれの有機EL素子においても、連続駆動の間に発光色度は変化せず、無発光点の発生も認められなかった。

【0123】(3) 陰極の組成分析

上記(1)と同様にして実施例毎に更にもう1個の有機EL素子を作製し、これらの有機EL素子を作成してい

(1) 有機EL素子の作製

実施例1(1)と全く同様にして電子注入層まで形成した後、実施例10ではA1と仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属の1つであるCaとかならなる合金母材(Caの濃度=5at%)を、実施例11ではA1と仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属の1つであるSrとかならなる合金母材(Srの濃度=5at%)を蒸着材料としてそれぞれ用い、かつ、蒸着速度を1.2~1.3nm/sとした以外は実施例1(1)と全く同様にして合金領域を形成した。その後、実施例1(1)と全く同様にして上部金属領域を形成して、実施例毎に有機EL素子を得た。

【0120】(2) 有機EL素子の発光試験

上記の有機EL素子のそれぞれについて、陰極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの輝度および電力変換効率、ならびに実施例1(2)と同じ条件で連続駆動したときにその輝度が半減するのに要した時間(輝度半減時間)を下記表8に示す。

【0121】

【表8】

【0122】表8に示したように、その組成を実施例1(3)と同様にしてそれぞれ分析した。その結果、いずれの有機EL素子についても陰極においては実施例1(3)と同様にAE Sでは酸素は検出されなかった。また、実施例10の有機EL素子についてはSIMSによって測定した合金領域中のCa濃度は1.5at%であり、実施例11の有機EL素子についてはSIMSによって測定した合金領域中のSr濃度は3.2at%であった。

【0124】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば電力変換効率が高く、均一発光性に優れ、かつ、素子寿命の長い有機EL素子を容易に提供することが可能になる。